

ХИМИЧЕСКИЕ И БАРИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ В СТРУКТУРЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КРИЗЕЛИТА (Ge-ТОПАЗА): КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Квас П.С.^{1,2}, Боровикова Е.Ю.², Сеткова Т.В.¹, Захарченко Е.С.¹, Спивак А.В.¹

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия, algiz116@mail.ru

Ge-замещённый аналог топаза $[Al_2GeO_4(F,OH)_2]$, известный в природе как кризелит, найден в виде агрегатов и сростков кристаллов длиной до 50 мкм в жилах Цумеб, Намибия [Schlüter et al., 2010]. Германиевый аналог орторомбического алюмосиликата (топаза) синтезирован при высоких термобарических параметрах (температура 650 °С, давление 2 ГПа) [Wunder, 1997].

Химические деформации, которые могут возникнуть в структуре топаза при вхождении в неё более крупного катиона Ge, эквивалентны изменениям структуры под воздействием высокого давления. В одной из работ, посвящённой изучению влияния давления на структуру топаза, описаны изменения при взаимном расположении главных структурных элементов топаза [Gatta et al., 2014].

Задачи данной работы: (1) синтез кристаллов кризелита достаточного размера для физических методов исследования; (2) изучение структурных особенностей полученных кристаллов методом КР-спектроскопии при нормальных условиях и при высоких давлениях.

Опыты по синтезу были выполнены гидротермальным методом в автоклавах при температуре

650 °С и давлении 100 МПа в Институте экспериментальной минералогии РАН. В результате воздействия кислых фторидных растворов с избытком GeO_2 на турмалин эльбаитового состава образовался кризелит в виде сростков и отдельных бесцветных кристаллов призматического габитуса размером до 100 мкм (рис. 1).

Синтезированные кристаллы изучались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в ИЭМ РАН. По полученным данным химическая формула кристаллов Ge-топаза была определена как $Al_{2.00}(Ge_{0.87}Si_{0.09}Al_{0.04})O_4(F_{1.36}OH_{0.64})$.

Для изучения структурных особенностей кризелита при нормальных условиях и под давлением использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния. КР-спектры кризелита в ячейке с алмазными наковальнями были получены при давлениях до 30 ГПа с шагом 1-2 ГПа. В работе использовались наковальни с 16-гранной огранкой с размером кулетты 250 мкм, диаметр отверстия в рениевой прокладке 100 мкм. В качестве среды, передающей давление, использовался NaCl. Для определения давления в

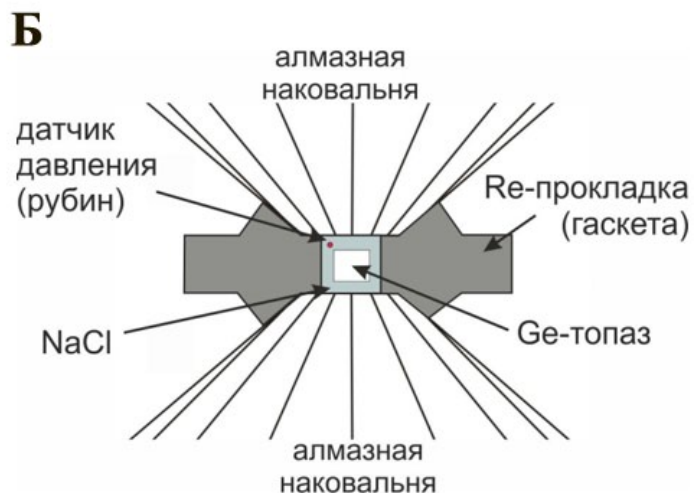
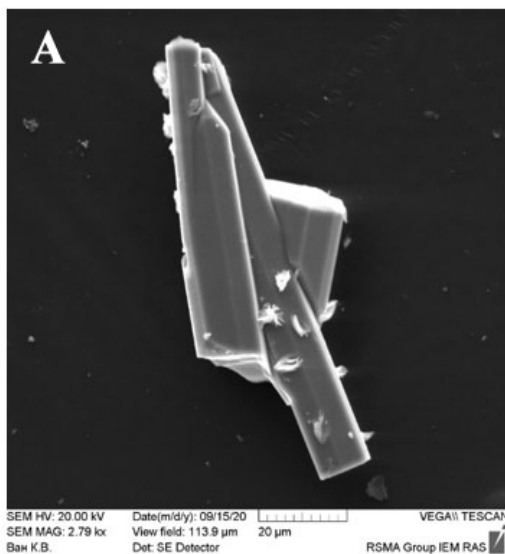


Рис. 1. (А) SEM изображение кристалла синтетического кризелита; (Б) схема сборки ячейки высокого давления с алмазными наковальнями для КР-спектроскопии при высоких давлениях

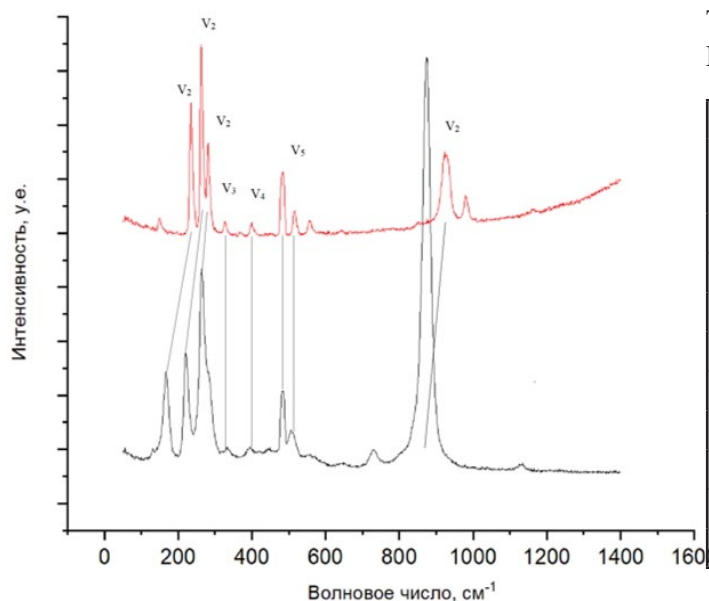


Рис. 2. КР-спектры синтетических кризелита (черный) и топаза (красный) при нормальных условиях

камере использована шкала флюоресценции рубина. На рис. 1б представлена схема загрузки аппарата образцом-кристаллом кризелита (Ge-топаза) и рубином.

На рисунке 2 представлены КР-спектры для кризелита и для топаза при нормальных условиях.

Основное отличие спектров кризелита и топаза связано с вхождением в структуру топаза германия, что приводит к смещению ν_2 полос (Таблица 1), связанных с колебаниями тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$, а также с симметричными деформационными колебаниями Ge-O и Si-O.

Методом *in situ* КР-спектроскопии при высоких давлениях была установлена зависимость сдвига положения основных полос КР-спектра от давления. По данным КР-спектроскопии выявлено, что структура кризелита не претерпевает серьёзных изменений при увеличении давления до 30 ГПа, при этом фон и относительный размер плеча у основных полос в спектре

Таблица 1. Положение основных полос (см^{-1}) КР-спектров синтетических кризелита и топаза

	Фаза	
	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F,OH})_2$ Топаз	$\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{F,OH})_2$ кризелит
ν_1	239.8	182.3
ν_2	268.1	226.4
ν_2	286.3	277.7
ν_3	332.5	300.3
ν_4	403.5	407.5
ν_5	457.2	460.3
ν_2	852.9	742.4
ν_2	924.6	885.4
ν_2	991.7	-

увеличился незначительно, что может указывать на слабое разупорядочение структуры.

Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А18-118020590140-7 и АААА-А18-118020590140-5 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gatta G.D., Morgenroth W., Dera P., Petitgirard S., Liermann H.-P. Elastic behavior and pressure-induced structure evolution of topaz up to 45 GPa // *Phys. Chem. Minerals*. 2014. V. 41. No. 8. P. 569–577.
2. Schlüter J., Geisler T., Pohl D., Kriesel S.T. $\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{F,OH})_2$: A new mineral from the Tsumeb mine, Namibia, representing the Ge analogue of topaz // *N. Jb. Miner. Abh.* 2010. V. 187. No. 1. P. 33–40.
3. Wunder B. Ge-analogues of aluminium silicates: High-pressure synthesis and properties of orthorhombic $\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{OH})_2$ // *Eur. J. Mineral.* 1997. V. 9. P. 1147–1158.